

团体标准《食品接触用纸和纸板及制品中总氟含量的测定》

编制说明

一、任务来源及起草单位

1、任务来源、起草单位、起草人

全氟和多氟化合物（Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS）是广泛存在于环境和消费者制品中的一类持久性污染物，这类化合物具有较高化学稳定性、低生物/环境降解特性，与人类健康风险问题密切相关，因此PFAS的存在受到全社会的担忧和关注。环境中的PFAS可通过饲养、加工动植物等进入食品供应链，少量PFAS也可能通过食品接触的方式进入到食品中。对于食品接触用纸材料，一些有意添加或非有意添加的PFAS，可能对人类健康形成安全隐患。

在全球食品安全需求不断增强的驱动下，含PFAS的添加助剂、产品的生产被逐步管控替代，以减少接触有害或潜在危害的PFAS。然而由于PFAS的准确数量尚不清楚，这一组别化合物并未得到有效的监管，仅少数已知的PFAS物质，比如全氟辛酸（PFOA）、全氟辛烷磺酸（PFOS）等受到限量水平的管控，或者将总氟、总有机氟含量用于快速筛查食品接触材料中是否存在PFAS。此外，国外不同地区对此监管水平也存在分歧，未达成一致。为了评价行业内食品接触用纸和纸板及制品中氟化物水平的合规性，规范食品接触用纸和纸板及制品的生产和使用，亟需制定符合我国国情的食品接触用纸和纸板及制品中总氟含量测定技术规范。

目前，国内外已有食品、固体废物和水质中氟含量测定的标准方法，以及食品接触材料中单个有机氟化物（全氟辛酸、全氟辛烷磺酸等）的检测，但缺乏用于食品接触材料中总氟含量检测的技术规范和标准方法。本标准旨在建立适用于食品接触用纸和纸板材料及制品中总氟含量的测定和计算方法，以帮助相关企事业单位建立并掌握总氟的测试体系和方法，规范行业内纸制品中氟化物的安全与管控。

受中国食品工业协会委托，广州海关技术中心……等单位和中国食品工业协会食品接触材料专业委员会共同参与了《食品接触用纸和纸板及制品中总氟含量的测定》团体标准的起草工作。

本标准主要起草人有……：。

2、主要起草过程

根据《团体标准管理规定》的要求，起草工作组于 2023 年 7 月开始正式启动标准起草工作，收集整理了国内外相关法规和标准要求，并进行分析、研究确定标准制订的内容，就相关重点问题于 2023 年 8 月-2024 年 1 月期间多次召开专题讨论，咨询企业和专家意见，在此基础上形成了标准草案，2023 年 1 月 XX 日至 2023 年 2 月 XX 日定向征求行业意见。根据截至 2023 年 2 月 XX 日收集到的意见对征求意见稿进一步修改，形成标准征求意见稿

二、标准制订的基本原则和依据

国内外对全氟和多氟烷基化合物 PFAS 的监管要求各不相同，但都明确要求不得在食品包装中添加使用 PFAS 类物质。欧盟斯德哥尔摩公约 POPs 法规（EU 2019/1021）限制物品中全氟辛酸 PFOA 含量不得超过 0.025 mg/kg, (EC) 1907/2006 REACH 法规附录 XVII 修正提案规定除聚合态的 PFAS 之外，单个 PFAS 含量不超过 0.025 mg/kg、全氟化合物总量不超过 0.25 mg/kg，而包括聚合态 PFAS 在内的总氟含量不得超过 50 mg/kg；在丹麦第 681/202 号行政命令中明确规定食品接触用纸和纸板中不得有意添加使用 PFAS，且总有机氟含量应小于 20 mg/kg；在美国部分州中限制食品包装中总有机氟含量需小于 100 mg/kg；而中国食品接触材料采用正向清单管理，未被授权的 PFAS 类物质在 FCM 中不得使用。

总氟、总有机氟、可提取有机氟含量已经成为快速筛查食品接触材料中是否存在 PFAS 的重要指标。目前，GB/T 5009.18-2003、GB/T 13083-2018 等国家标准对食品、饲料等产品中氟的测定进行了规定，现有 GB 31604.35-2016 也规定了针对食品接触材料及制品中 PFOS 和 PFOA 两种有机氟化物的残留量测试方法，但无法对食品接触材料中有机氟化物的总残留量做出测试要求。国外 BS EN 14582-2016、EPA Draft Method 1621、DIN 38409-59 等法规规定了环境样品（比如废水等）中所有氟化合物或氟离子等的测定，但这些方法并不直接适用于食品接触材料及制品。

在前期起草过程中详细调研了有关总氟测定的方法，包括在线燃烧/氧弹燃烧-离子色谱法、氧弹燃烧-离子选择电极法、氧弹燃烧-库伦滴定法、仪器中子活化分析等。本标准在起草过程中参考了上述有关方法、文献和标准的技术路线，并建立在线燃烧-离子色谱法进行食品接触用纸和纸板及制品中总氟含量的测定。

有关法规：

序号	时间	国家/地区	核心内容
----	----	-------	------

1	2020/07/01	丹麦	第 681/2020 号行政命令： 食品接触用纸和纸板中不得使用 PFAS，总有机氟 < 20 mg/kg。
2	2020/07/04	欧盟	斯德哥尔摩公约 POPs 法规： PFOA 及其盐类：≤ 0.025 mg/kg； PFOA 相关化合物：≤ 1 mg/kg。
3	2023/01/01	美国	AB 1200： 食品包装中总有机氟 < 100 mg/kg； PFAS 类物质：不得故意使用。
4	2023/03/22	欧盟	(EC) 1907/2006 REACH 法规附录 XVII 修正提案： 单个 PFAS（不包括聚合态 PFAS）：≤ 0.025 mg/kg； PFAS 总和（不包括聚合态 PFAS）：≤ 0.25 mg/kg； 总氟（包括聚合态 PFAS）：≤ 50 mg/kg。
5	-	中国	未授权 PFAS 类物质不得添加使用； PFOA、PFOS 检出限 < 1.0 ng/g。

有关标准：

序号	分类	标准编号	标准名称
1	国外	BS EN 14582-2016	废弃物表征-卤素和硫含量-封闭系统中的氧气燃烧和测定方法
2	国外	EPA Draft Method 1621	在线燃烧-离子色谱联用(CIC)测定水体中可吸附有机氟 (AOF) 的筛选方法
3	国外	DIN 38409-59	在线燃烧-离子色谱联用(CIC)测定可吸附有机氟、氯、溴、碘 (AOF、AOCl、AOBr、AOI)
4	国家	GB 31604.35-2016	食品接触材料及制品 全氟辛烷磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 的测定
5	国家	GB/T 22904-2008	纸、纸板和纸浆 总氯和有机氯的测定
6	国家	GB/T 5009.18-2003	食品中氟的测定

有关文献：

序号	参考文献

1	Title: Total Fluorine Measurements in Food Packaging: How Do Current Methods Perform? DOI: https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00700
2	Title: Per- and polyfluoroalkyl substances and fluorine mass balance in cosmetic products from the Swedish market: implications for environmental emissions and human exposure DOI: http://dx.doi.org/10.1039/C8EM00368H

三、方法概述

1. 基本信息

本文件规定了食品接触用纸和纸板及制品中总氟含量的测定方法，采用了必要的样品前处理和仪器方法进行含量分析，本方法适用于原纸、印刷防油纸、纸浆模塑纸制品等纸材料及制品中所有含氟化合物的总量测定（以氟计）。

2. 方法原理

经处理后纸样进入燃烧炉，在氩气环境中发生裂解，并在氧气环境中氧化，其中含氟化合物的燃烧产物通过吸收溶液后转化为氟离子，通过高精度移液装置将一定体积吸收液注入到离子色谱系统，随着淋洗液流动，其中氟离子在色谱柱上的交换基团发生交换与洗脱，根据氟离子的色谱柱保留特性实现分离，用电导检测器进行检测。以色谱峰的相对保留时间定性，采用标准曲线法以峰面积定量。

3. 标准品及标准溶液配制

所用试剂均参考本研究所用离子色谱系统条件进行配制，供参考使用。

3.1 标准品

a) 氟离子标准溶液（1000 mg/L），用于定量标准曲线的建立。

b) 全氟辛酸（PFOA）（ $C_8HF_{15}O_2$, CAS 号：335-67-1, 纯度 $\geq 98\%$ ）：氟含量 68.82%，用于燃烧炉燃烧效率和回收率验证。

3.2 氟离子标准储备液（100 mg/L）

准确移取 5 mL 氟标准水溶液（1000 mg/L）于 50 mL 容量瓶，用水稀释定容至刻度，混匀。保存于 2~8 °C 环境下，一个月内有效。

3.3 氟离子标准工作液（0~5000 $\mu\text{g/L}$ ）

分别移取适量标准储备液于 50 mL 容量瓶，加入 20 mL 总离子强度缓冲溶液，并用水稀释定容至刻度，配制得到氟离子系列工作溶液。保存于在 2~8 °C 避光环境下，7 日内有效。

注：氟离子标准工作溶液用于建立定量工作曲线。

3.4 PFOA 标准溶液

准确称量 72.65 mg（精准至 0.001 mg）PFOA，用乙醇（CAS 64-17-5，99%，分析纯）稀释定容至 50 mL 容量瓶，配制成以氟计浓度为 1000 mg(F)/L 的 PFOA 标准储备液。保存于在 2~8 °C 避光环境下，长期有效；随后移取适量 PFOA 标准储备液，用乙醇稀释定容，配制成以氟计浓度为 1、10、100 mg(F)/L 的 PFOA 标准工作液。保存于 2~8 °C 环境下，一个月有效期内。

注：PFOA 标准溶液用于燃烧炉燃烧效率和纸样加标回收率验证。

四、方法的研制和实验条件的确定

本实验室所用在线燃烧-离子色谱系统为瑞士万通 930 离子色谱系统和 920 吸收模块，搭配耶拿分析公司的燃烧模块。

1. 样品处理

本研究收集了包括原纸、防油纸、防油纸制品、纸浆模塑等克重不一的纸样品，统一将样品裁剪成细小碎片，混匀后取样，能够顺利装载到燃烧炉的样品舟上。经前期实验，根据纸制品的不同克重情况和样品舟尺寸差异，称样量建议不超过 50 mg，能被完全燃烧。

2. 燃烧条件

在前期起草过程中，经查阅相关标准和参考文献，燃烧温度、燃烧时间、吸收液类型等可能会影响到样品是否完全燃烧、方法灵敏度是否更低。一般燃烧炉温度应在 950 °C 以上，从参考文献（序号 1、2）中可知，在燃烧炉燃烧温度 1100 °C 时可完全燃烧食品包装材料，包括纸制品。经起草过程中的实验研究发现，温度 1050 °C 下燃烧 3 min 能够满足所收集纸样的充分燃烧。考虑到燃烧效果和燃烧管的使用寿命，最终选择燃烧温度为 1050 °C、燃烧时间 180 s。在保证样品被充分燃烧的情况下，应确保氟离子能够被完全吸收，起草组对比了纯水和过氧化氢溶液的吸收效果，总氟结果具有较好一致性。

为降低空白或背景影响，在样品进样燃烧前，需多次进样石英样品舟进行空白测试直至空白中氟离子浓度低于检出限或置于 800 °C 马弗炉灼烧一段时间等。

3. 离子色谱条件

对于离子色谱系统，淋洗液体系、流速、温度、进样体积等会不同程度地影响离子的分析效果，部分因素与离子色谱系统固有属性、色谱柱等有关，比如瑞士万通其Metrosep A Supp色谱柱多支持碳酸盐淋洗液，此外国产仪器及其色谱柱也多用到氢氧根体系的淋洗液。不同色谱柱的最佳使用参考流速也不尽相同。因此，离子色谱条件可根据厂家条件，按照仪器说明书对其测量条件和参数（包括淋洗液、流速、温度）进行优化，并应满足目标氟离子峰与乙酸等杂质等的分离度不低于1.2，且结果具有良好重现性。此外，起草组经前期实验发现，所收集纸样品间总氟含量的结果差异较大，含量约在10 mg/kg~400 mg/kg之间。为提高方法灵敏度，本标准采用200 μ L的进样体积，以满足更低的检出限，有利于更好地监控PFAS类物质是否存在于纸制品中。

4. 标准工作曲线及相关系数

在上述测试条件下，氟离子标准储备液和系列标准工作溶液的配制如表1~2所示。

表1.氟离子标准储备液的配制

上级标准溶液	移取体积, mL	最终定容体积, mL	最终标准溶液氟浓度
氟标准溶液, 1000 mg/L	5	50	100 mg/L

表2.氟离子系列标准工作溶液的配制

上级标准溶液	移取体积, mL	最终定容体积, mL	最终标准溶液氟浓度
100 mg/L	5	50	10 mg /L
100 mg/L	2.5	50	5000 μ g /L
100 mg/L	1.25	50	2500 μ g /L
10 mg/L	5	50	1000 μ g /L
1000 μ g /L	25	50	500 μ g/L
1000 μ g /L	20	50	400 μ g/L
1000 μ g /L	15	50	300 μ g/L
1000 μ g /L	10	50	200 μ g/L
1000 μ g /L	5	50	100 μ g/L
100 μ g /L	25	50	50 μ g/L
100 μ g /L	20	50	40 μ g/L

100 µg /L	15	50	30 µg/L
100 µg /L	10	50	20 µg/L
100 µg /L	5	50	10 µg/L
100 µg /L	2.5	50	5 µg/L
100 µg/L	1	50	2 µg/L
100 µg/L	0.5	50	1 µg/L
100 µg/L	0	50	0 µg/L

通过进样多个低浓度氟离子溶液，确定氟离子在上述仪器条件下的峰参考保留时间。

如图1所示，在1000 µg/L浓度下氟离子的出峰时间约为3.84 min。

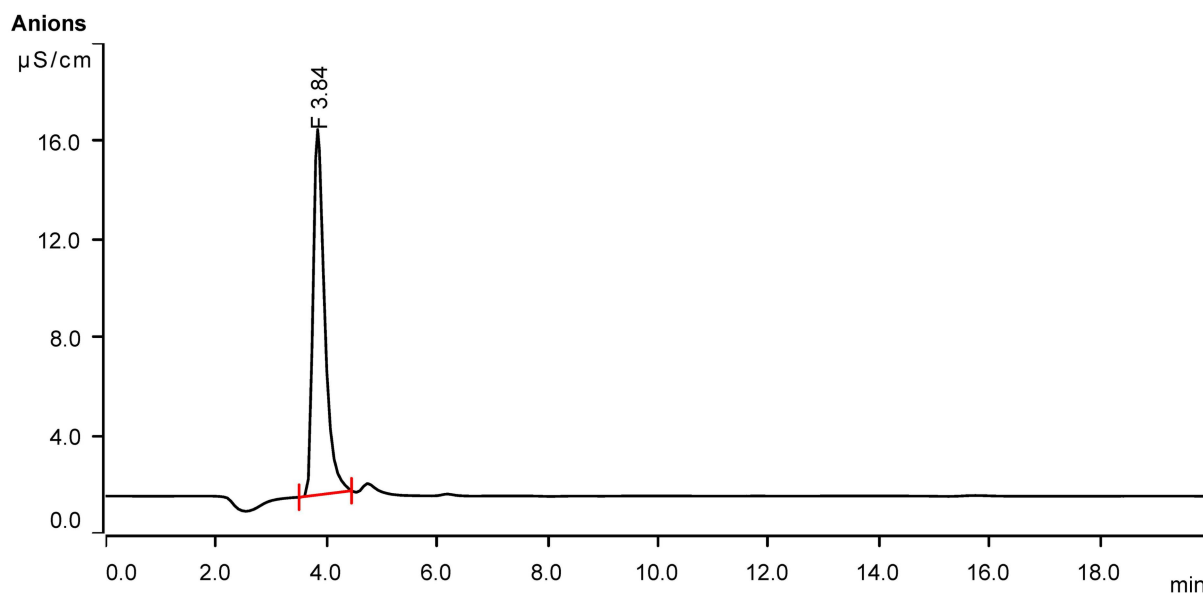


图1.1000 µg/L氟标准溶液的色谱图（保留时间：3.84 min）

在上述测定条件下，将氟离子系列标准溶液由低到高浓度分别进样，经离子色谱分离后，以峰面积对标准溶液浓度绘制并计算标准回归曲线。如表3所示，在多个线性范围内回归方程均具有良好的线性，相关系数均在0.99以上（图2~图4），可满足纸样中不同总氟含量范围的分析测定要求。

表3.多段线性范围内氟离子的标准工作曲线

标准曲线	线性范围, µg/L	相关系数 R ²	一次项	常数项
Y = 0.003855 X - 0.021708	10 ~ 500	0.9989	0.0039	-0.0217
Y = 0.003445 X + 0.014022	50 ~ 1000	0.9986	0.0034	0.0140
Y = 0.003083 X + 0.233167	200~5000	0.9995	0.0031	0.2732

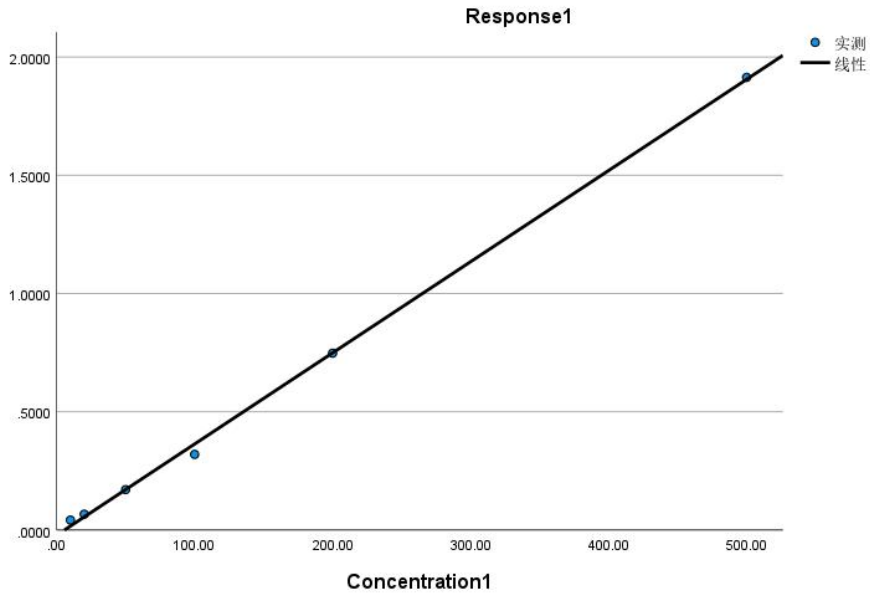


图2. 氟离子标准工作曲线 (10 ~500 µg/L)

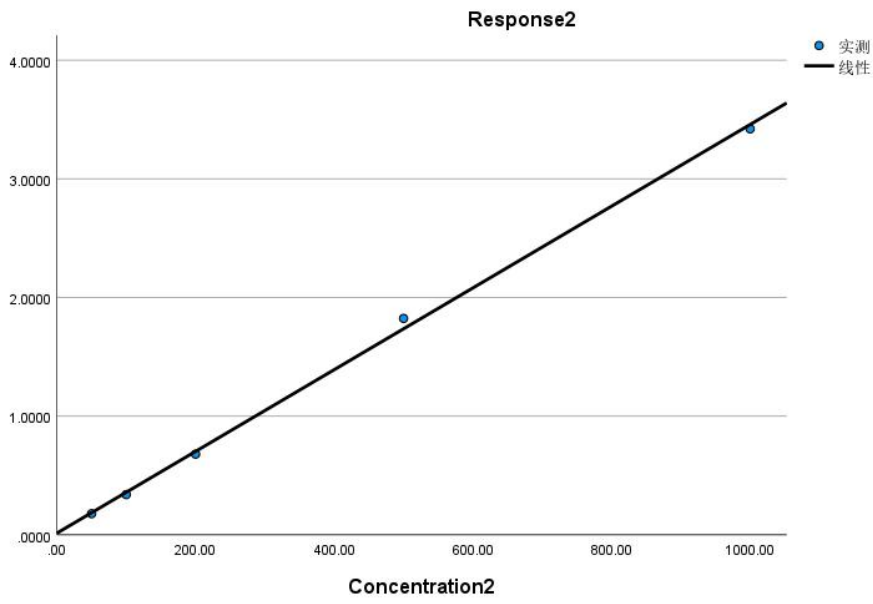


图3. 氟离子标准工作曲线 (50 ~1000 µg/L)

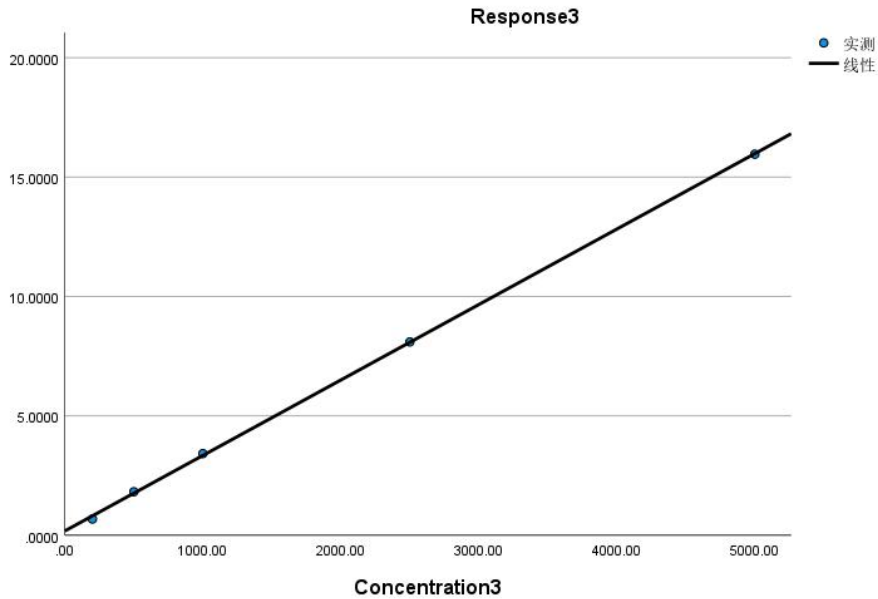


图4. 氟离子标准工作曲线（200 ~5000 µg/L）

5. 方法检出限和方法定量限的验证

5.1 LOD、LOQ 的估算

参考国家标准《GB 31604.59-2023 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 化学分析方法验证通则》，将信号(S)与噪声(N)的比值为3时所对应的浓度作为估算检出限(LOD)，以信号与噪声比值为10左右时所对应浓度为估算定量限(LOQ)。在空白进样情况下，如图5所示，保留时间在4 min左右有杂峰，视为噪声。以2 µg/L氟离子工作溶液多次进样分析，按照《GB/T 34672-2017 化学试剂 离子色谱法测定通则》计算仪器检出限(LOD, S/N=3)和定量下限(LOQ, S/N=10)分别为3.50 µg/L和11.67 µg/L，近似分别以5 µg/L、10 µg/L作为仪器估算检出限和定量限。以5 µg/L和10 µg/L氟离子标准溶液进样，满足信噪比要求，因此以5 µg/L、10 µg/L为仪器检出限和定量限，并按照样品称样量50 mg和吸收液体积5.6 mL进行计算，分别以0.5 mg/kg作为方法估算检出限LOD、以1 mg/kg作为方法估算定量限LOQ。

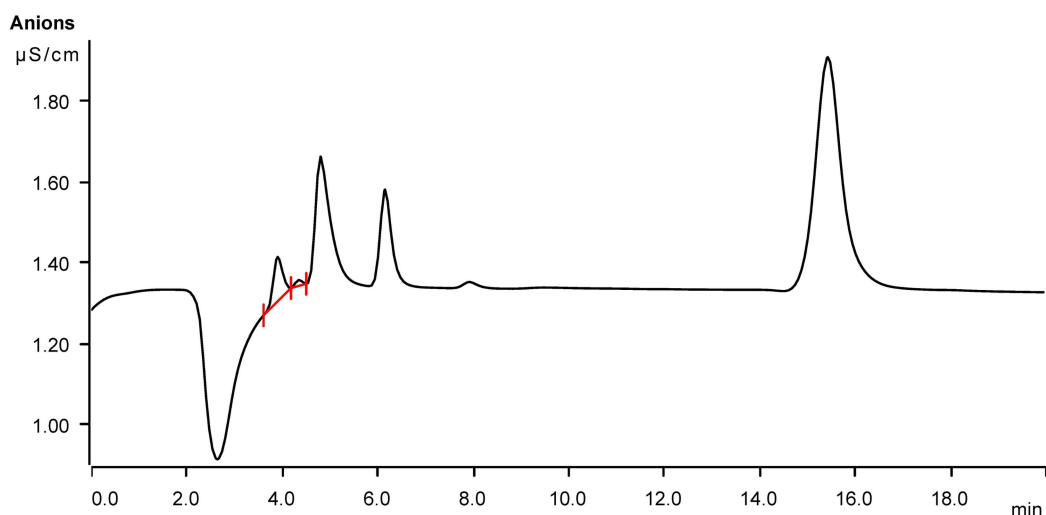


图 5. 空白样品下的离子色谱图

5.2 LOD 的测试验证

采用添加估算空白标样法进行 LOD 测定试验。在预先空白灼烧的石英样品舟中准确移取 25 μL 的 1 $\mu\text{g(F)}/\text{mL}$ PFOA 标准溶液 (0.025 μg 有机氟) 后进样燃烧。独立 LOD 测定的平均响应高于空白响应值, 且加标样品中信号 (S) 与噪声 (N) 的比值为 2.08~3.60, 认为被检出。因此在称样量为 50 mg 时本方法确定方法检出限为 0.5 mg/kg。

5.3 LOQ 的测试验证

以某一低克重纸袋制品为代表性样品, 采用样品加标 (1 mg/kg) 的方式进行 6 次独立测试。准确称量 50 mg(精准至 0.1 mg) 裁剪后的纸样于洁净石英样品舟, 向纸样上添加 50 μL 的以氟计浓度为 1 $\mu\text{g(F)}/\text{mL}$ PFOA 标准溶液 (0.05 μg 有机氟) 后室温干燥至无明显液体后 (认为被干燥吸收) 进样燃烧, 6 次独立试验的加标回收率不满足要求 (应大于 80%)。

调整估算方法定量限为 2 mg/kg, 准确称量 50 mg(精准至 0.1 mg) 裁剪后的纸样于洁净石英样品舟, 向纸样上添加 100 μL 的以氟计浓度为 1 $\mu\text{g(F)}/\text{mL}$ PFOA 标准溶液 (0.1 μg 有机氟) 后室温干燥至无明显液体后。样品和加标样的离子色谱图如图 6、图 7 所示, 6 次独立试验的加标回收率如表 4 所示。在称样量为 50 mg 时本方法确定在线燃烧-离子色谱法定量限为 2 mg/kg, 满足统计学正确度和精密度要求。

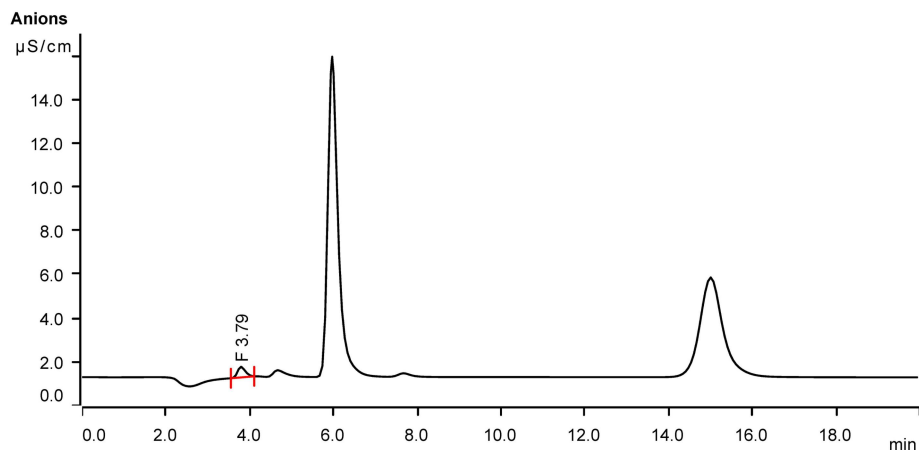


图 6. LOQ 验证样品的氟离子（3.79 min）色谱图

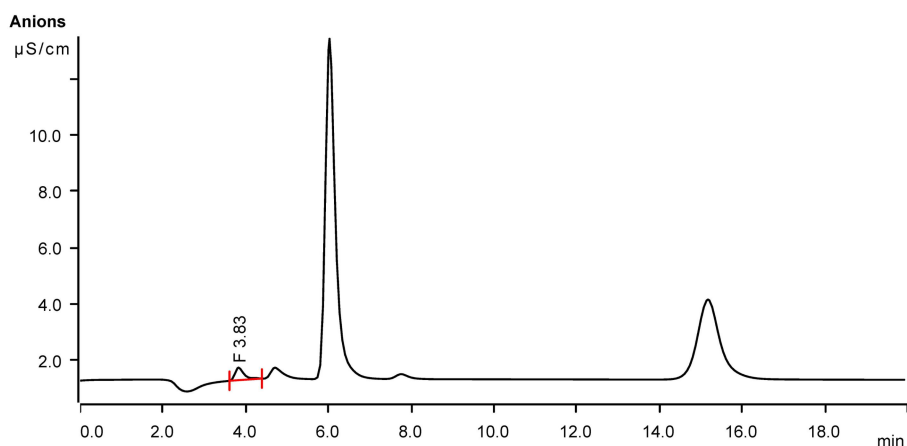


图 7. LOQ 验证加标样品的氟离子（3.83 min）色谱图

表 4. 方法 LOQ 的样品加标验证

未加标样品								
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	8.69	9.28	8.77	9.06	9.42	8.91	9.02	3.17%
加标样品	加标浓度: 2 mg/kg							
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	10.69	10.84	10.98	10.69	11.05	10.91	10.86	2.42%
回收率 (%)	83.71%	90.88%	98.05%	83.71%	101.64%	94.47%	92.08%	8.04%

6. 正确度、精密度验证

准确称量 50 mg 某代表性样品于洁净石英样品舟，分别添加三个浓度水平 10 mg/kg（50 μ L 以氟计浓度为 10 μ g(F)/mL 的 PFOA 标准溶液）、40 mg/kg（20 μ L 的以氟计浓度 100 μ g(F)/mL PFOA 标准溶液）、100 mg/kg（50 μ L 的以氟计浓度为 100 μ g(F)/mL PFOA 标准溶液）的标样，并进行 6 次独立平行试验。如表 5 所示，每个浓度水平测定 6 次，多次测

量的相对标准偏差均小于 10%，回收率在 80% ~ 120%之间。

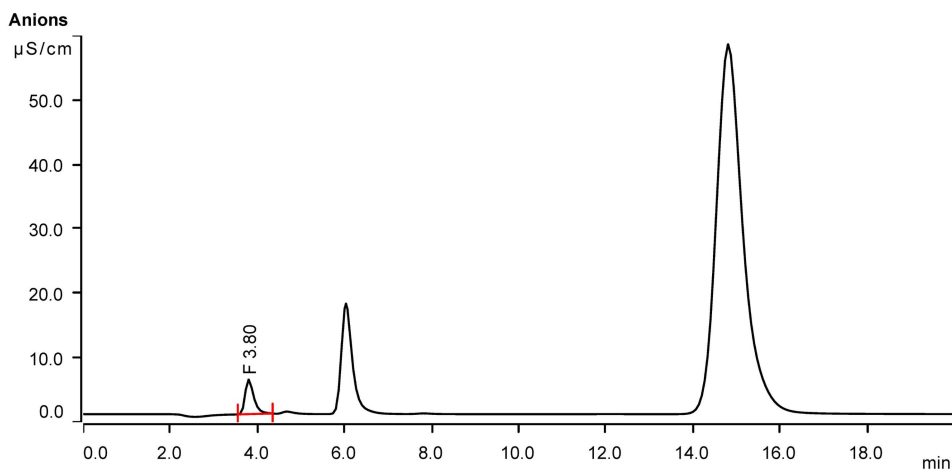


图 8. 精密度和正确度验证样品的氟离子（3.80 min）色谱图

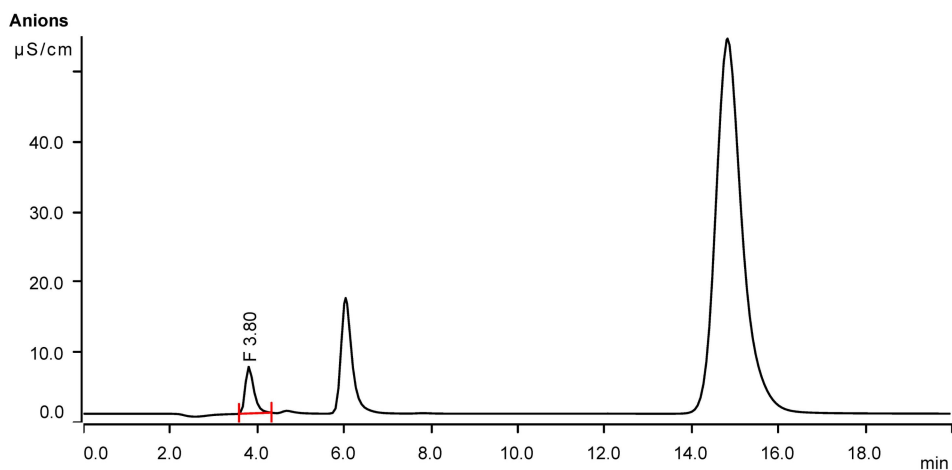


图 9. 精密度和正确度验证加标样品#1 的氟离子（3.80 min）色谱图

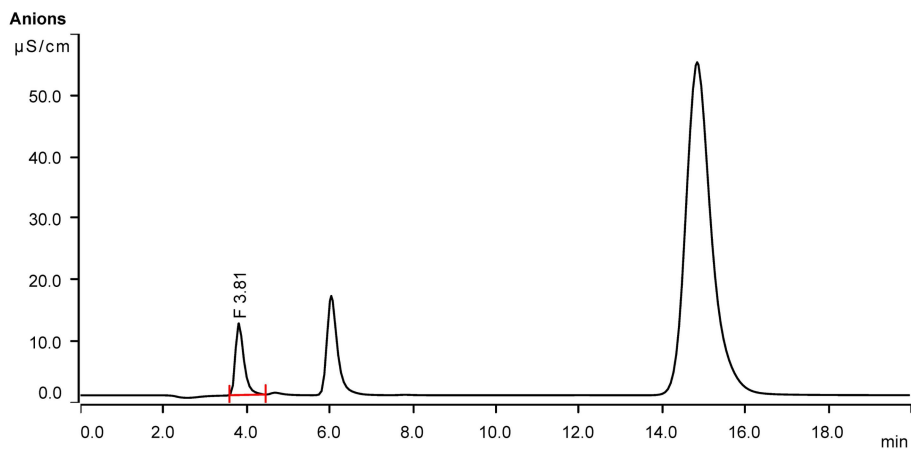


图 10. 精密度和正确度验证加标样品#2 的氟离子（3.81 min）色谱图

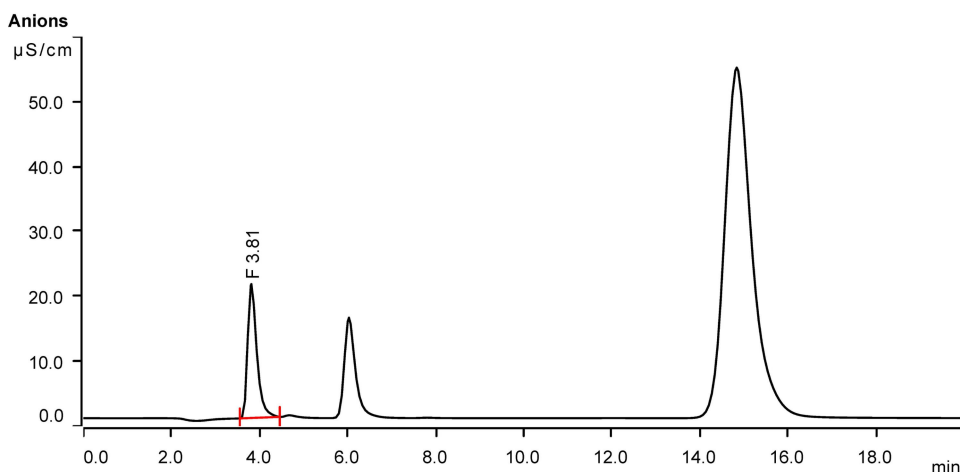


图 11. 精密度和正确度验证加标样品#3 的氟离子 (3.81 min) 色谱图

表 5. 三个水平加标样品的正确度和精密度验证

未加标样品	未加标							
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	36.28	41.95	40.23	43.56	43.96	39.21	40.86	7.11%
加标样品#1	加标浓度: 10 mg/kg							
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	49.75	48.31	49.19	49.29	50.75	49.52	49.30	1.20%
回收率 (%)	87.55%	73.05%	81.95%	82.94%	87.55%	85.24%	83.05%	6.52%
加标样品#2	加标浓度: 40 mg/kg							
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	81.05	82.61	80.64	85.32	82.57	85.08	82.88	2.37%
回收率 (%)	102.62%	106.52%	101.61%	113.29%	106.43%	112.70%	107.20%	4.58%
加标样品#3	加标浓度: 100 mg/kg							
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	157.38	150.40	150.06	153.95	148.23	150.40	151.74	2.19%
回收率 (%)	117.38%	110.40%	110.06%	113.95%	108.23%	110.40%	111.74%	2.98%

7. 实验室间样品测试对比

按照所建议方法, 本文测试了 11 种所收集食品接触用纸和纸板及制品, 并且分发给 1# 室、2#和 3#三家检测实验室进行测试, 对比结果如表 6 所示。从几家送检的样品结果来看, 同一样品回收得到的总氟含量标准偏差小于 15%, 具有较好对比性和一致性。

表 6. 不同实验室间样品总氟含量测试平均结果对比 (mg/kg)

样品编号	1#	2#	3#	#4	#5	#6	平均值	相对标准偏差
S1	44.0	53.2	54.1	51.3	52.5	53.9	51.5	7.4%
S2	73.0	67.5	68.1	56.0	57.0	63.9	64.2	10.4%
S3	20.0	19.2	18.9	17.5	18.0	16.6	18.4	6.8%
S4	62.0	54.7	55.8	58.1	59.2	64.2	59.0	6.1%
S5	99.0	101.6	101.2	99.4	98.5	98.2	99.6	1.4%
S6	89.0	79.4	79.6	72.3	74.3	81.5	79.4	7.4%

8. 结论

综上所述，食品接触用纸和纸板及制品中总氟含量测定的在线燃烧离子色谱法操作简单、自动化程度高、重复性好，且不同实验室间均具有较好的准确度，其他技术指标等均符合要求，适合实际工作使用。